

PAT-NO: JP402281572A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02281572 A

TITLE: ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: November 19, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KOSHINA, HIDE

EDA, NOBUO

OKUNO, HIROMI

MORITA, TERUYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP01103897

APPL-DATE: April 24, 1989

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a battery with high energy density and a long cycle life with a charge time of within 10 hours rate by making the electrolyte stated in the title contain a mixed electrolyte of lithium phosphate hexafluoride and alkyl ammonium salt as support electrolyte.

CONSTITUTION: An electrolyte for a lithium secondary battery contains a mixed electrolyte of lithium phosphate hexafluoride and alkyl ammonium salt expressed by the expression. As to the density of support electrolyte, an electrolyte of an LiPF_6 density of 0.75 to 1.5mol/l and an anion kind density of 1.0 to 2.0mol/l is used.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1991-004022

DERWENT-WEEK: 199101

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electrolyte for lithium secondary battery - contains
mixture of lithium hexa:fluoro:phosphate and
alkyl:ammonium salt NoAbstract Dwg 1/3

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD[MATU]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0103897 (April 24, 1989)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|----------------------|-------------------|----------|-------|----------|
| JP <u>02281572</u> A | November 19, 1990 | N/A | 000 | N/A |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|--------------|-----------------|----------------|----------------|
| JP 02281572A | N/A | 1989JP-0103897 | April 24, 1989 |

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO:

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

TITLE-TERMS: ELECTROLYTIC LITHIUM SECONDARY BATTERY CONTAIN MIXTURE
LITHIUM

HEXA FLUORO PHOSPHATE ALKYL AMMONIUM SALT NOABSTRACT

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E01C;

EPI-CODES: X16-B01X; X16-J;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1991-001891

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1991-003040

⑫ 公開特許公報(A) 平2-281572

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)11月19日

H 01 M 10/40

A

8222-5H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 リチウム二次電池用電解液

⑯ 特 願 平1-103897

⑰ 出 願 平1(1989)4月24日

| | | | | |
|---------|------------|-----|------------------|------------------|
| ⑱ 発 明 者 | 越 名 | 秀 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 江 田 | 信 夫 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 奥 野 | 博 美 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 守 田 | 彰 克 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑲ 出 願 人 | 松下電器産業株式会社 | | | 大阪府門真市大字門真1006番地 |
| ⑲ 代 理 人 | 弁理士 栗野 重孝 | | | 外1名 |

明 細 書

1. 発明の名称

リチウム二次電池用電解液

2. 特許請求の範囲

(1) 支持電解質を溶解させた溶媒からなるリチウム二次電池用電解液であって、前記支持電解質として六フッ化リン酸リチウムとアルキルアンモニウム塩の混合電解質を含むことを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

(2) アルキルアンモニウム塩が次式



(R_1, R_2, R_3, R_4 は炭素数1から4までのアルキル基)で示されるものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のリチウム二次電池用電解液。

(3) 混合電解質濃度のうち $LiPF_6$ 濃度が $0.75 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ で、かつアニオン種濃度が $1.0 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のリチウム二次電池用電解液。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、リチウム二次電池の電解液に関するものである。

従来の技術

従来よりリチウム二次電池は正極活物質に二硫化モリブデン(MoS_2)、二硫化チタン(TiS_2)、二酸化マンガン(MnO_2)、五酸化バナジウム(V_2O_5)などの遷移金属硫化物もしくは酸化物を用い、負極に金属リチウムやリチウムイオンを吸蔵、放出する合金、例えばウッド合金やリチウムアルミニウム合金などをもちいた電池系が知られている。

正極の充放電特性に関しては、利用率が初期より低下し、ある一定のサイクル数から安定し、充放電効率(放電容量/充電容量 $\times 100$)も非常に高く、ほぼ100%に近い。ところが、負極に関しては、充放電効率が金属リチウムで最高98%、リチウムイオンを吸蔵、放出する合金で99%である。従って、正・負極容量比を1:1の電池では負極容量が1サイクル毎に1~2%低下す

るため電池のサイクル寿命は初期容量の60%とすると25~50サイクルとなってしまい。これらから明かなように、リチウム二次電池のサイクル寿命を支配しているのが負極であることがわかる。

発明が解決しようとする課題

この正極と負極の充放電効率の差は、リチウム金属を負極とした場合は充電時に集電能力の低いリチウムの針状結晶が析出し易く、またその結晶は放電時に利用され難く、結果的に充放電効率が低下する。このリチウムの針状結晶は、充電電流密度をあげる程発生し易いことがわかっている。例えば、支持電解質としてLiPF₆を1.0 mol/l溶解した炭酸プロピレン(以下PCという)と炭酸エチレン(以下ECという)の混合電解液では0.28 mA/cm²以上の充電電流密度では針状結晶が発生し易くなる。逆に充電電流密度を0.28 mA/cm²以下ではリチウムの針状結晶の発生も起こらず、充放電効率は98%以上の高い値を示す。しかしながら、充電電流密度0.28 mA/cm²以下

という構成になり、エネルギー密度は低くならざるを得なく、かつ充電に長時間を要するような状況である。

このように従来の電池では充電が10時間率以内で高エネルギー密度、かつ長サイクル寿命を実現することは難しく、さらに高充電電流密度でリチウムの充放電効率が98%以上の優れたリチウム二次電池用電解液が求められている。

本発明はこのような課題を解決することを目的とする。

課題を解決するための手段

上記課題を解決するため、本発明はリチウム二次電池用電解液に六フッ化リン酸リチウムと次式で示すアルキルアンモニウム塩の混合電解質を含むものである。

$R_1, R_2, R_3, R_4 - NPF_6$
(R_1, R_2, R_3, R_4 は炭素数1から4までのアルキル基)

さらに支持電解質の濃度のうちLiPF₆の濃度が0.75~1.5 mol/lでアニオン種濃度で1.0~

では、例えば600 mAhの電池の充電を行う場合、従来の極板面積(110 cm²)では19時間以上もかかってしまうため、非常に限定された用途でしか使用できず、二次電池としての実用化は難しい。

負極がリチウムイオンを吸蔵、放出する合金である場合は、リチウム金属の充電時と異なり、リチウムは合金中に吸蔵され、針状結晶は発生しないので、充放電効率はリチウム金属よりも高い。しかしながら容量密度がリチウム金属の2062 mAh/gに対し、合金では1700 mAh/gと低く、かつリチウム金属より放電電位が0.2~0.6 V貴にあるため内体積が限られている電池ではエネルギー密度が小さくなる。

従って、高エネルギー密度のリチウム二次電池を実現させるためには、リチウム金属を負極とする方がよいと考えられる。しかし充放電効率が約98%と低いことと、充電電流密度を低く抑えなければならぬため、例えば、鉛蓄電池などの300サイクルという電池寿命を確保するためには正極の充放電容量に対しリチウムはその約8倍

2.0 mol/lの電解液を用いるものである。

作用

上記電解液を用いることにより、10時間率以内の充電が可能でサイクル寿命の長く、かつ高エネルギー密度のリチウム二次電池が得られることとなる。

実施例

以下、本発明の一実施例を第1図~第3図に基づき説明する。

第1図は本発明に係わるリチウム二次電池の一部断面図であり、例えば直径が15 mm、高さが60 mmの電池である。

第1図中、1は有機溶媒(以下溶媒という)にPCとECの体積比1:1の混合溶媒に支持電解質を本発明の範囲で調整したものをしみこませたポリプロピレン製セパレータである。2は負極活物質としてのリチウム金属であり、ニッケルメッキした鉄製ケース10にニッケル製負極リード6で結線されているニッケル製負極集電体3に圧着固定されている。またセパレータ1はリチウム金

図2と封口板12にチタン製正極リード7で結線されたチタン製正極集電体5に充填された正極合剤4に挟まれている。負極、セパレータと正極で構成された群は上部絶縁板8と底部絶縁板9でケース内に固定されている。11はポリプロピレン製ガasketである。

なお、正極合剤5は、例えば組成が重量部で MnO_2 の100に対し、カーボンブラック7、フッ素樹脂系結着剤4とし、充填容量が1400mAhとなるようにされている。そして負極は極板面積が110 cm^2 であり、容量は3000mAhとなるようにしてある。

まず、本発明の電解液の比電導度を調べた結果を第2図に示した。ここで本発明中のアルキルアンモニウム塩のアルキル基で炭素数が4よりも大きいものは分子自体がかさばり、粘性が増大し電導度が低下することがわかっているため、ここでは全てのアルキル基が炭素数4のアルキルアンモニウム塩を用いた。第2図中、(A)が本発明の電解液のうち LiPF_6 の濃度を0.75 mol/lとしたも

の比電導度、(B)は LiPF_6 の濃度を1.0 mol/lとしたものの比電導度、(C)は LiPF_6 の濃度を1.5 mol/lとしたものの比電導度、(D)は本発明の範囲外のもので LiPF_6 の濃度を0.50 mol/lとしたものの比電導度、(E)が従来の $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{EC}$ (1:1)系の比電導度である。第2図より本発明の電解液は従来の電解液と比較し、特に1.0 mol/l以上の高濃度で比電導度が高くなっていることがわかる。従って、充電時にリチウムの針状結晶が発生し難いことが予測される。ただ0.50 mol/lの電解液は本質的にカチオンの濃度が不足しているためリチウムの針状結晶が発生し易い条件であり、また1.5 mol/lより高い LiPF_6 濃度では電解液の粘性が高いため比電導度が低く電池の放電性能に支障をきたす。

上記構成の電池において、第2図中の(ア)、(イ)、(ロ)、(ハ)点の電解液と比較のために従来の(四)点の1.0 mol/l- $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{EC}$ (1:1)の電解液を用いた電池のサイクル特性を調べた結果を第3図に示す。なお、充電は10時間率(60mA、

0.55 mA/cm²)の電流で電池電圧が3.8Vに達するまで行い、放電は3時間率(200mA)の電流で電池電圧が2.0Vになるまで行った。

第3図より本発明の範囲にある電解液を溶媒を使用した電池(図中(ア)、(イ)、(ロ))が従来の電解液を使用した電池よりサイクル寿命が長いことがわかる。

第3図から得られたサイクル寿命から負極の平均充放電効率を以下の式によって算出した結果、

$$\text{平均充放電効率；Eff.(\%)} = (Q - Q_{0x}/n)/Q \times 100$$

Qは電池の平均充放電容量(mAh)

Q_{0x} はリチウムの容量から充放電中に正極に残存したリチウム容量を除いた容量(mAh)

nはサイクル寿命で、ここでは容量で初期容量の50%劣化した時のサイクル数をサイクル寿命とした。0.55 mA/cm²という従来の充電電流密度の約2倍でも本発明の範囲にある電解液の平均充放電効率は全て98.5から99.0%を示し、従来の電解液を用いた電池よりも高い値を示していることがわかる。従って、本発明に係わる電解液

の平均充放電効率から300サイクルのサイクル寿命を得るための正・負極の容量比は正極の充放電容量に対し、負極容量が3から4.5倍になり従来の6倍に比べ、電池の体積効率は向上し、さらに負極容量を減らせれば、その減少した体積だけ正極容量を増加させることができるため、従来よりも高エネルギー密度のリチウム二次電池ができる。さらに極板面積を増加させれば、充電率はさらに向上する。

発明の効果

以上の説明から明かなように本発明によれば、従来のものと比較し、10時間率以上の高率充電が可能で、高エネルギー密度でかつ長サイクル寿命という特徴を有するリチウム二次電池が得られる。

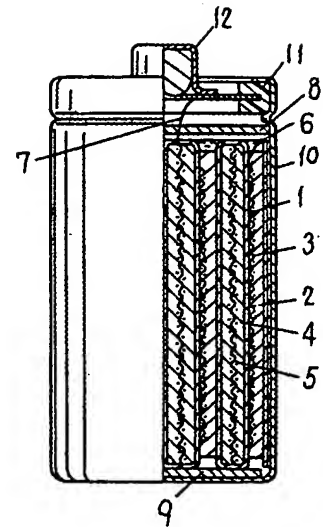
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の一部断面図、第2図は本発明の一実施例における比電導度特性図、第3図は同リチウム二次電池のサイクル特性を示した図である。

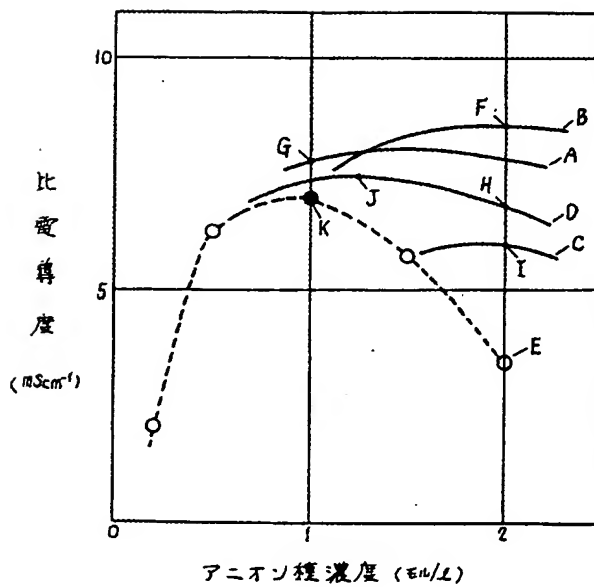
1...セパレータ、2...リチウム金属、4...
...正極合剤。
代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

1...セパレータ
2...リチウム金属
3...負極集電体
4...正極合剤
5...正極集電体
6...負極リード
7...正極リード
8...上部絶縁板
9...底部絶縁板
10...ケース
11...カスケツト
12...封口板

第 1 図



第 2 図



第 3 図

